

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287776

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

C23C 18/31

B29C 33/38

B29C 45/26

C23C 18/36

(21)Application number : 02-087537

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 03.04.1990

(72)Inventor : OHARA MUNEHARU
NISHISAKA TSUYOSHI
SAKAI HISAO
SUZUKI MITSUO
SATO KOICHI

(54) PRODUCTION OF MOLD MADE OF ZINC-BASED ALLOY COATED WITH NICKEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a mold made of zinc-based alloy covered with Ni wherein this built-up Ni is dense and excellent in adhesive properties and free from generation of a crack by immersing the surface of the mold made of zinc-based alloy in electroless Ni plating liquid contg. Ni salt of organic acid, hypophosphite and pyrophosphate and a specific compound such as sodium benzenesulfinate, etc.

CONSTITUTION: A mold made of zinc-based alloy wherein Al, Cu, Mg and Co, etc., are added to Zn is ordinarily immersed in electroless Ni plating liquid contg. the following compds. Thereby electroless Ni plating is directly performed on the surface of this mold. In other words, as the compds., hypophosphite for a reducing agent, NH₃, pyrophosphate and phosphorus utilized as an additive are incorporated besides Ni salt of organic acid. Furthermore one or more kinds such as sodium benzenesulfinate are utilized to prevent a crack. Further Ni content in the electroless Ni plating liquid is ordinarily preferably regulated to 0.05-0.2mol/l. The conditions of treatment in the electroless Ni plating bath are optimally regulated to 8.0-10pH and to 55-65° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

第2832224号

(45) 発行日 平成10年(1998)12月9日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 3 C 18/36

C 2 3 C 18/36

B 2 9 C 33/38

B 2 9 C 33/38

45/26

45/26

請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平2-87537

(22) 出願日 平成2年(1990)4月3日

(65) 公開番号 特開平3-287776

(43) 公開日 平成3年(1991)12月18日

審査請求日 平成8年(1996)8月13日

(73) 特許権者 999999999

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 大原 宗治

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 西坂 強

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 酒井 久雄

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 鈴木 光夫

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 佐藤 光一

埼玉県上尾市原市1333-2

(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎

審査官 山本 一正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル被覆亜鉛合金金型の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛合金からなる金型の表面に直接無電解ニッケルめっきを施すに際し、有機酸ニッケル塩、次亜リン酸塩、ピロリン酸塩、リン酸及びアンモニアの他、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリルスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも一種を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬することを特徴とするニッケル被覆亜鉛合金金型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

<産業上の利用分野>

本発明は、ニッケル被覆亜鉛合金金型の製造方法に関し、そのめっき層を緻密で密着性がよく且つクラックが発生せず耐久性及び耐食性が向上するようにしたものである。

<従来技術>

従来より、試作用あるいは少量生産用金型としては、亜鉛合金鑄造品を研摩したもの、あるいは亜鉛合金のブロックから削り出したものである、安価な亜鉛合金金型が利用されている。ところで、近年の少量多品種生産の流れから例えば10,000ショット単位の生産が可能な安価な金型が要望されているが、上記亜鉛合金金型はせいぜい硬度がHv=100~130程度であるので10,000ショット単位の生産には耐えられない。そこで、亜鉛合金金型にニッケルめっきを施して耐久性向上させ、10,000ショット単位の生産に対応させることが試みられている。

そして、このように亜鉛合金金型にニッケルめっきを施す場合、金型は形状が複雑で寸法も大きいので、無電解ニッケルめっき（無電解Niめっき）を採用するのが

好適である。

＜発明が解決しようとする課題＞

しかし、亜鉛に通常の無電解Niめっき、例えば米国サーフエステクノロジー社製の亜鉛ダイカスト用無電解Niめっきを施すと、微細なクラックが発生し、耐食性が不足するという問題がある。

本発明はこのような事情に鑑み、緻密で密着性がよく且つクラックが発生せず、耐久性及び耐食性のあるNiめっき層を施したニッケル被覆亜鉛基合金型の製造方法を提供することを目的とする。

＜課題を解決するための手段＞

前記目的を達成する本発明にかかるニッケル被覆亜鉛基合金型は、亜鉛基合金からなる合金型の表面に直接無電解ニッケルめっきを施すに際し、有機酸ニッケル塩、次亜リン酸塩、ピロリン酸塩、リン酸及びアンモニアの他、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアシルスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも一種を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬することを特徴とする。

本発明にかかる製造方法によるニッケル被覆亜鉛基合金型は、ニッケル被覆を直接亜鉛基合金に施してあるので従来のような被膜剥離が生じることがなく、しかも緻密でクラックの発生もないので、耐摩耗性及び耐食性の良好なものである。

なお、本発明で亜鉛基合金とは従来から試作合金型用として使用されているもので、通常はZnにAl、Cu、Mg、Co等を添加したものであり、具体的にはZAS合金（商品名：Al 3.9～4.3%、Cu 2.5～3.5%、Mg 0.03～0.06、残りZn）を挙げることができる。

そして、本発明では上述した亜鉛基合金からなる合金型に通常の前処理を施して水洗した後、無電解ニッケルめっきを施すが、亜鉛基合金に直接、良好で緻密な被膜を形成するために、有機酸ニッケル塩を含むめっき液を用いる。また、かかる無電解ニッケルめっき液は、有機酸ニッケル塩の他、還元剤の次亜リン酸塩と、添加剤としてのアンモニア、ピロリン酸塩及びリン酸とを含有するが、さらにクラック防止のために、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアシルスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも一種を含有している。

通常の無電解ニッケルめっき液は、ニッケル塩として硫酸ニッケル、塩化ニッケル等が用いられるが、これらは亜鉛基合金中からめっき浴中への亜鉛溶出の触媒として作用するため好ましくない。本発明では有機酸ニッケル塩を用いているので亜鉛の溶出が極力低減できる。ここで、有機酸ニッケル塩とは、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル、乳酸ニッケル、クエン酸ニッケル等を挙げることができる。

無電解ニッケルめっき液中のNi含有量は、通常、0.05 mol/l～0.2 mol/lが好適である。これは、0.05 mol/l

未満ではめっき寿命が短くて実用的でなく、0.2 mol/lをこえると浴中で過剰のNiが析出して浴の自己分解等の原因となり、共に好ましくないからである。

一方、無電解ニッケルめっき液に含有される還元剤としての次亜リン酸塩としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなどが使用可能であり、その濃度はNiの含有量に対してモル比で0.7～3倍の範囲とすればよい。次亜リン酸塩のNiに対するモル比が0.7倍未満では還元剤によるNiの析出効率が低くなるので、頻繁に還元剤を添加する必要があり、実用的でなく、一方、3倍をこえると還元力が強くなりすぎて浴中でNiが析出して自己分解することになり、共に好ましくない。

また、無電解ニッケルめっき液に添加するアンモニア及びピロリン酸塩は、ニッケルと弱い錯体を形成させてニッケルの安定化を図り、亜鉛基合金上へ密着性のよい緻密な被膜を形成するためのものである。

ここで、アンモニア及びピロリン酸塩の濃度の好適範囲はそれぞれ0.05～0.3 mol/lの範囲で且つニッケル塩のモル数と同等以上の範囲である。アンモニアあるいはピロリン酸塩がこの範囲より少ないと、浴の安定性が低いために浴分解が生じ易く且つ析出被膜の密着性もよくなく好ましくない。一方、上記範囲より多いとアンモニアは浴加熱の際に蒸気となって放散し易いため環境が悪くなり、又亜鉛基合金からの亜鉛の溶出量も多くなり、浴の寿命を短くし、好ましくない。

また、無電解めっき液には、アンモニア及びピロリン酸塩と共にリン酸を添加している。このリン酸は、析出するNiの結晶を微細化するように働くもので、めっき被膜の緻密化を図り、硬度の上昇さらには耐摩耗性及び耐食性を向上するものである。また、リン酸は、中性域において溶出したZnと結合して不溶性のリン酸亜鉛として沈殿するため、浴中に溶出した亜鉛の影響を大幅に減少することができる。なお、リン酸の添加量は0.01～0.1 mol/lと極微量でよい。0.01 mol/l未満では溶出した亜鉛への対応力が小さく、一方、0.1 mol/lをこえると酸としての作用が強くなり、共に好ましくない。

さらに、本発明でクラック防止のために用いるベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム又はアシルスルホン酸ナトリウムは、皮膜中の応力を低減してクラックを防止すると考えられるが、0.1～10 g/lの範囲で用いるのがよい。これは、0.1 g/l未満では皮膜のクラック防止効果が顕著ではなく、また、10 g/lをこえて用いてもクラック防止効果の著しい向上は見られず経済的に不利だからである。なお、これらの添加剤は二種以上混合して用いてもよい。

以上述べたような要素で構成された無電解ニッケルめっき浴で亜鉛基合金型を処理する際の条件は、pHが8.0～10、温度が55～65℃が最適である。

pHは水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムで調整

第 1 表

実施例No		1	2	3	4
浴組成 mol/ℓ	有機酸ニッケル塩	クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.05	酢酸Ni, 0.1	乳酸Ni, 0.2
	次亜リン酸塩	Na塩, 0.1	Na塩, 0.1	K塩, 0.15	K塩, 0.3
	ピロリン酸塩	Na塩, 0.1	Na塩, 0.1	K塩, 0.1	K塩, 0.2
	リン酸	0.05	0.02	0.05	0.1
	アンモニア	0.3	0.2	0.1	0.2
g/ℓ		5.0	0.1	2.0	5.0
pH		9.5	8.5	9.0	9.5
浴温度 (°C)		65	60	65	60
めっき時間(Hr)		2	3	2	2
膜厚 (μ)		20	15	16	10
被膜の評価	被膜状態	銀白色 光沢	銀灰色	銀白色	銀白色 光沢
	耐食性*	9.0	9.0	9.5	9.8
	密着性**	○	○	○	○
	硬度	500	480	520	500

* 耐食性の評価：塩水噴霧試験(JIS H-8502)の24Hr後のレーティングNo

** 密着性の評価：○ 異常なし

△ 1部分に割れ、ふくれ

× 剥離、全面割れ

第 2 表

実施例No		5	6	7	8
浴組成 mol/ℓ	有機酸ニッケル塩	クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.05	酢酸Ni, 0.1	乳酸Ni, 0.2
	次亜リン酸塩	Na塩, 0.1	Na塩, 0.1	K塩, 0.15	K塩, 0.3
	ピロリン酸塩	Na塩, 0.1	Na塩, 0.1	K塩, 0.1	K塩, 0.2
	リン酸	0.05	0.02	0.05	0.1
	アンモニア	0.3	0.2	0.1	0.2
g/ℓ		5.0	0.1	2.0	5.0
pH		9.5	8.5	9.0	9.5
浴温度 (°C)		65	60	65	60
めっき時間(Hr)		2	3	2	2
膜厚 (μ)		20	15	16	10
被膜の評価	被膜状態	銀白色 光沢	銀灰色	銀白色	銀白色 光沢
	耐食性*	9.0	9.0	9.5	9.8
	密着性**	○	○	○	○

すればよいが、pH8未満では浴から水酸化ニッケルの沈澱が生成する一方、pH10をこえるとアルカリ度が高くて亜鉛の溶解度が急激に増加するため、共に好ましくなく、また、浴温度を55°C未満とすると次亜リン酸塩の還元力が弱いので、めっきスピードが遅すぎて好ましくなく、65°C以上では浴中のアンモニアの飛散量が多くなり、浴バランスを維持することが困難となって好ましくない。

以上説明した無電解ニッケルめっき浴で処理することにより、亜鉛基合金金型に直接、緻密で密着性がよく且つクラックが発生せず、耐久性及び耐食性の良好なニッケル被膜を形成することができる。このような方法により形成されたニッケル被膜はHv≧500と鉄鋼型以上の硬度を有するものであり、又、このニッケル被膜を塩水噴霧試験に供したところ、10μの厚さで24時間経過した後も白錆の発生は認められなかった。さらに、射出成型を想定して、300°Cで2時間加熱保持した後、水中で急冷した際にも被膜の割れや剥離は生じなかった。また、25°Cと50°Cとの間で約40秒/サイクルで高速繰り返し試験を行ったところ、1000サイクルを経過しても割れや被膜の剥離は認められなかった。

<実施例>

実施例1～12

市販の亜鉛基合金（三井金属鉱業（株）製ZAPREC）で射出成型金型を鋳造し、キャビティ面及びコア面のみを残して他の不要部分をマスキングして通常の溶剤脱脂、アルカリ脱脂、酸洗、中和からなる前処理を施して水洗した。

その後、第1表～第3表に示す組成の無電解ニッケルめっき液に浸漬し、めっきを施した。なお、めっき条件も併せて第1表～第3表に示す。

このように形成しためっき被膜について、耐食性、密着性及び硬度について評価し、その結果も第1表～第3表に示す。なお、耐食性は、塩水噴霧試験を24時間実施した後の表面状態をJIS H-8502のレーティングナンバーで評価したものであり、又、被膜の密着性は、金型を300°Cに加熱して2時間保持した後、水中に入れて急冷したときの被膜の割れやふくれの状態を観察したものであり、又、被膜の硬度はマイクロビッカース硬度計で荷重50gとして評価したものである。

比較例1～3

比較のため実施例と同様の金型に同様の前処理を施したもののについて、クラック防止のためのアリルスルホン酸ナトリウム等の代りに、応力減少剤として知られているパラトルエンスルホアミド、ナフタレン1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム、ナフタレン1,5-ジナトリウムスルホネイトを添加剤としてそれぞれ用い、めっきを施して実施例と同様に評価した。この結果は、第4表に示す。

実施例No.	5	6	7	8
硬度	520	500	530	520

*, **は第1表と同じ

第 3 表

実施例Na		9	10	11	12
浴組成 mol/l	有機酸ニッケル塩	クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.05	酢酸Ni 0.1	乳酸Ni 0.2
	次亜リン酸塩	Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.15	K塩 0.3
	ピロリン酸塩	Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.1	K塩 0.2
	リン酸	0.05	0.02	0.05	0.1
	アンモニア	0.3	0.2	0.1	0.2
g/l		5.0	0.1	2.0	5.0
浴pH		9.5	8.5	9.0	9.5
浴温度 (℃)		65	60	65	60
めっき時間(Hr)		2	3	2	2
膜厚 (μ)		20	15	16	10
被膜の評価	被膜状態	銀白色 光沢	銀灰色	銀白色 光沢	銀灰色
	耐食性*	9.6	9.0	9.8	10.0
	密着性**	○	○	○	○
	硬度	500	490	550	520

*, **は第1表と同じ

第 4 表

比較例No.	1	2	3
浴組成 mol/l	有機酸ニッケル塩 クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.1	酢酸Ni 0.1
	次亜リン酸塩 Na塩, 0.1	Na塩, 0.1	K塩, 0.15
	ピロリン酸塩 Na塩, 0.1	Na塩, 0.1	K塩, 0.1
	リン酸 0.05	0.02	0.05
	アンモニア 0.3	0.2	0.2

比較例No.		1	2	3
g/l	添加剤	バタトル エンスル ホアミド	ナフタレン 1,3,6-トリ スルホン酸 ナトリウム	ナフタレン 1,5-ジ ナトリウ ムスルホ ネイト
		2.0	1.0	2.0
浴	pH	9.0	8.5	9.0
浴温度	(℃)	60	65	60
めっき時間	(Hr)	3	2	2
膜厚	(μ)	18	12	14
被膜の 評価	被膜状態	銀白色	銀灰色	銀白色
	耐食性*	8.0	6.0	7.5
	密着性**	○	○	○
	硬度	600	580	540

*, **は第1表と同じ

以上の結果より、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリスルホン酸ナトリウムを用いた場合、耐食性が良好であり、つまりクラックの発生が防止されていることが認められた。なお、これらの添加剤は本発明に用いる特定の浴組成との組合せにおいて顕著な効果を示していると考えられ、また、比較例に示したように、応力減少作用を示す添加剤を用いても耐食性の著しい向上はみられなかった。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明は、特定の浴組成にベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリスルホン酸ナトリウム的一种以上を添加して、亜鉛基合金に直接無電解ニッケルめっき被膜を施しているので、その被膜は緻密でクラックのないものであり、耐久性、耐食性、耐摩耗性に優れ、密着性も良好である。したがって、10,000ショット単位の射出成形にも充分耐えうる亜鉛基合金金型を提供することができる。

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl. ⁶, DB名)

G23C 18/36

BEST AVAILABLE COPY